

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49974

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 B 67/46

C 0 9 B 67/46

B

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平9-335470

(22) 出願日 平成9年(1997)12月5日

(31) 優先権主張番号 特願平8-342226

(32) 優先日 平8(1996)12月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-144058

(32) 優先日 平9(1997)6月2日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(71) 出願人 591064508

御国色素株式会社

兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1

(72) 発明者 中村 弘人

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 塚原 道也

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料塊状体及びその製造方法、顔料水系分散液、並びに水系インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 貯蔵安定性に優れる水系顔料分散液及び水系インク組成物、並びにその分散液の原料となる顔料塊状体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 顔料塊状体は、(1) 有機顔料化合物と、(2) 前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも1つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも1つを導入したスルホン化有機顔料誘導体と、(3) 前記スルホン酸基と結合する1価の無機対イオンと、(4) 前記スルホン酸基と結合すると共に、少なくとも1価の正荷電を有する2価以上の無機対イオンとを含み、表面が全体として正帯電していることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 有機顔料化合物と、(2) 前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料誘導体と、(3) 前記スルホン酸基と結合する 1 価の無機対イオンと、(4) 前記スルホン酸基と結合すると共に、少なくとも 1 価の正荷電を有する 2 価以上の無機対イオンとを含み、表面が全体として正帯電していることを特徴とする、前記有機顔料の塊状体。

【請求項 2】 前記の有機顔料化合物が、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノフタロン系顔料、又はイソインドリノン系顔料である、請求項 1 に記載の塊状体。

【請求項 3】 前記のキナクリドン系顔料が、C. I. ピグメントレッド 122、202 若しくは 209、又は C. I. ピグメントバイオレット 19 である、請求項 2 に記載の塊状体。

【請求項 4】 前記のフタロシアニン系顔料が、C. I. ピグメントブルー 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6 又は 16 である、請求項 2 に記載の塊状体。

【請求項 5】 前記のイソインドリノン系顔料が、C. I. ピグメントイエロー 109 又は C. I. ピグメントイエロー 110 である、請求項 2 に記載の塊状体。

【請求項 6】 前記のスルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体の含有量が、スルホン酸基の当量換算で顔料 1 g あたり  $10 \times 10^{-6}$  当量以上である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の塊状体。

【請求項 7】 前記請求項 1 に記載の有機顔料塊状体の製造方法であって、(1) 前記の有機顔料化合物と、前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料誘導体とを接触させることによって、前記有機顔料化合物のスルホン化塊状体を生成し、

(2) 前記のスルホン化塊状体を、1 価の無機イオンを含む化合物で処理することによって、前記スルホン酸基と結合していた 2 価以上の無機対イオンの少なくとも 1 つのイオン結合を前記の 1 価の無機イオンに置換させ、少なくとも 1 価の正荷電を有する 2 価以上の無機対イオンに変えて、対イオン置換塊状体を生成し、(3) 前記の対イオン置換塊状体を洗浄して、前記のスルホン酸基と結合していない無機イオンを除去することを含む、前記の有機顔料塊状体の製造方法。

【請求項 8】 前記の有機顔料化合物と、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体とを共溶媒に溶解させ、得られた溶液から共溶媒を除去することによってスルホン化塊状体を生成する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 前記の有機顔料化合物の水性懸濁液に、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体の水溶液を加え、懸濁媒及び水を除去することによってスルホン化塊状体を生成する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】 前記の 1 価無機イオンを含む化合物が、アルカリ金属水酸化物である、請求項 7～9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】 前記の対イオン置換塊状体をイオン交換水で洗浄する、請求項 7～10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】 前記請求項 1 に記載の有機顔料塊状体を粉碎して得られる微粒子、分散剤、及び水を含む、分散液。

【請求項 13】 分散液 1 g 中に含まれる金属イオンの総当量が、分散液 1 g 中のスルホン酸基の中和当量の 80 倍当量以下である、請求項 12 に記載の分散液。

【請求項 14】 前記請求項 1 に記載の有機顔料塊状体から得られる微粒子、分散剤、及び水を含む、水系インク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、顔料塊状体及びその製造方法、顔料水系分散液、並びに水系インク組成物に関する。本発明による新規の顔料塊状体を用いると、顔料が良好に分散し、その後の貯蔵時に粘度変化や顔料の粒径変化が小さい水系の顔料分散液が容易に得られ、この水系顔料分散液は、インクジェットプリンタ用インク又は筆記具用インク等の水系インクの着色剤として好適に使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】近年、インクジェットプリンタ用インクや筆記具用インク等の着色剤として、染料のかわりに、その堅牢性に優れることから、顔料の利用が多数検討されてきている。この場合、顔料は染料と異なり水への溶解性がないため、顔料を水中に微粒子で安定に分散することが重要である。一般的には顔料を水に濡れやすくし、顔料の沈降を防止する方法として、各種界面活性剤や水性樹脂等を分散剤とし、単独あるいは併用して添加し、サンドグラインダーやボールミル等の分散機を使用して、顔料粒子径を微細化する方法が行われている。

【0003】例えば、特開昭 54-10023 号公報等には、顔料、分散剤及び水性媒体からなり、分散剤が親水性部分と親油性部分とを有する重合体であり、そして水性媒体が不揮発性の親水性有機溶剤である筆記具用水性インク組成物が記載されている。特開昭 56-147871 号公報には、少なくとも顔料、高分子分散剤、及び非イオン性界面活性剤を含有する水性媒体からなる記録液が記載されている。特開昭 56-155262 号公報には、同系色の顔料と染料とを併用して、安定性を向

上した記録液等が報告されている。しかし、これらのインク組成物を、筆記具の細管や、近年益々高解像度化が進むインクジェットプリンタヘッドの微細なノズルに使用するには、分散顔料粒子の凝集の問題や、粘度等の物性値が変化する等の問題があり、安定性が不十分であった。

【0004】前記の欠点を解消するために、分散剤の化学特性を変性したり、あるいは、顔料の表面処理などを行い、安定性の向上を図った技術が多数報告されている。例えば、特開平 4-85375 号公報では、分散剤としてポリマー分散剤を用いたインクジェット用インク組成物が報告されており、特開平 5-179183 号公報には、ポリマー分散剤の分子骨格中の親水性部分と疎水性部分とを規則的に配列させたインクジェットプリンタ用水性顔料含有インクが記載されており、また特公平 4-23666 号公報には、顔料表面のポイドを N-アルカノールアミンで処理した後、非イオン界面活性剤の吸着処理を行って親水化した顔料を用いた製図用水性顔料インク等が記載されている。このように、分散剤の化学特性を変性させたり、あるいは、顔料に表面処理などを行うことによって安定性の向上を図った顔料分散液は、それがなされるまでの顔料分散液の安定性を飛躍的に高めることができた。しかしながら、上記の各方法は、主に比較的極性が大きく多孔質であるカーボンブラックを対象とした分散安定化手法であった。

【0005】一方、有機顔料は一般に粒子表面の極性が低いため、分散剤の強い吸着が得にくい。そこで、あらかじめ分散剤と親和性のある部分、あるいは極性基を導入した顔料誘導体を顔料表面に吸着させ、これを分散剤の吸着点として用いる手法が報告されている。そのような顔料誘導体を利用した塗料又は印刷インクが、例えば、特公昭 58-28303 号、特開平 5-98200 号、及び特公平 8-3049 号各公報に記載されている。しかしながら、これらの技術は、非水系の顔料分散系を中心としてなされたものであるため、水性分散系への直接的な応用は困難であった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、良好な分散性を有し、貯蔵安定性に優れた水系有機顔料分散液を得るべく鋭意研究を重ねた結果、スルホン化された有機顔料塊状体の表面を 1 価対イオンで処理して、塊状体表面を正帯電状態にした有機顔料塊状体を用いると、目的とする優れた分散性及び貯蔵安定性を有する水系有機顔料分散液が得られることを見出した。本発明は、こうした知見に基づくものである。

【0007】従って、本発明の目的は、優れた分散性及び貯蔵安定性を有する水系有機顔料分散液の原料となる有機顔料塊状体及びその製造方法を提供するものである。

【0008】また、本発明の別の目的は、前記の有機顔

料塊状体から得られる顔料水系分散液、及び水系インク組成物を提供するものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) 有機顔料化合物と、(2) 前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料誘導体と、

(3) 前記スルホン酸基と結合する 1 価の無機対イオンと、(4) 前記スルホン酸基と結合すると共に、少なくとも 1 価の正荷電を有する 2 価以上の無機対イオンとを含み、表面が全体として正帯電していることを特徴とする、前記有機顔料の塊状体に関する。

【0010】また、本発明は、前記の有機顔料塊状体の製造方法であって、(1) 前記の有機顔料化合物と、前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも 1 つを導入したスルホン化有機顔料誘導体とを接触させることによって、前記有機顔料化合物のスルホン化塊状体を生成し、

(2) 前記のスルホン化塊状体を、1 価の無機イオンを含む化合物で処理することによって、前記スルホン酸基と結合していた 2 価以上の無機対イオンの少なくとも 1 つのイオン結合を前記の 1 価の無機イオンに置換させ、少なくとも 1 価の正荷電を有する 2 価以上の無機対イオンに変えて、対イオン置換塊状体を生成し、(3) 前記の対イオン置換塊状体を洗浄して、前記のスルホン酸基と結合していない無機イオンを除去することを含む、前記の有機顔料塊状体の製造方法に関する。

【0011】更に、本発明は、前記有機顔料塊状体を粉碎して得られる有機顔料微粒子を含む水性分散液、及び水性インク組成物にも関する。

【0012】本明細書において「有機顔料塊状体」とは、有機顔料化合物の結晶が主に集合して形成される固体であり、例えば、粒径約 10 nm 以上の微粒子あるいは粉体、粒径約 1 mm 以上の粒状体、及び粒径約 1 cm 以上の団塊体を含む。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明による有機顔料塊状体に含まれる有機顔料化合物は、特に限定されるものではなく、例えば、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノフタロン系顔料、又はイソインドリノン系顔料であることができる。また、色相も限定されるものではなく、マゼンタ顔料化合物、イエロー顔料化合物、又はシアン顔料化合物であることができる。

【0014】マゼンタ顔料としては、例えば、キナクリドン系顔料である C. I. ピグメントレッド 122、202 若しくは 209、又は C. I. ピグメントバイオレット 19 が好ましく、その他にも、例えば、C. I. ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、

10、17、22、23、30、31、38、88、112、114、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193若しくは219を挙げることができる。

【0015】イエロー顔料としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー1（ファストイエローG）、2、3、5、6、10、12、13、14、15、16、17、24、55、74、81、83（ジスアゾイエローHR）、95、97、98、100、101、104、108、117、120、138若しくは153を挙げることができ、その他にも、例えば、イソインドリノン系顔料であるC. I. ピグメントイエロー109若しくは110を挙げることができる。

【0016】シアン顔料としては、例えば、フタロシアニン系顔料であるC. I. ピグメントブルー15（フタロシアニンブルーR）、15：1、15：2、15：3（フタロシアニンブルーG）、15：4、15：6（フタロシアニンブルーE）若しくは16、更には、C. I. ピグメントブルー56若しくは60、あるいはC. I. ピグメントオレンジ5、13、16、36、43若しくは51、そしてC. I. ピグメントグリーン7、10若しくは36を挙げることができ、特に好ましくは、フタロシアニン系顔料であるC. I. ピグメントブルー15、若しくは16である。

【0017】本発明による有機顔料塊状体は、前記の顔料を1種単独で、又は2種以上を適宜組合せて用いることができる。

【0018】本発明による有機顔料塊状体は、例えば、以下の方法によって調製することができる。すなわち、

(1) 前記の有機顔料化合物と、前記有機顔料化合物にスルホン酸基少なくとも1つを導入したスルホン化有機顔料化合物、又は前記有機顔料化合物の誘導体にスルホン酸基少なくとも1つを導入したスルホン化有機顔料誘導体とを接触させることによって、前記有機顔料化合物のスルホン化塊状体を生成する、スルホン化塊状体の生成工程；

(2) 前記のスルホン化塊状体を、1価の無機イオンを含む化合物で処理することによって、前記スルホン酸基と結合していた2価以上の無機対イオンの少なくとも1つのイオン結合を前記の1価の無機イオンに置換させ、少なくとも1価の正荷電を有する2価以上の無機対イオンに変えて、対イオン置換塊状体を生成する、対イオン置換塊状体の生成工程；そして

(3) 前記の対イオン置換塊状体を洗浄して、前記のスルホン酸基と結合していない無機イオンを除去する、無

機イオン除去工程；を含む製造方法によって調製することができる。

【0019】前記のスルホン化塊状体の生成工程は、一般的に塊状体の状態で製造される有機顔料に、スルホン酸基を導入する工程である。スルホン酸基を導入するには、例えば、前記有機顔料化合物に、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体を混入することによって実施することができる。

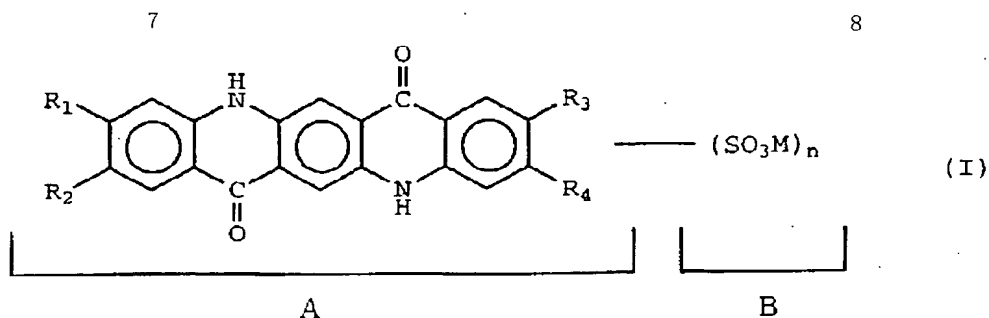
【0020】スルホン化有機顔料化合物の調製は、通常のスルホン化反応（例えば、発煙硫酸による処理）によって有機顔料化合物を処理することにより、スルホン酸基を導入して、容易に実施することができる。スルホン化有機顔料誘導体の調製も、前記の通常のスルホン化反応によって有機顔料誘導体を処理することにより、同様に、容易に実施することができる。

【0021】具体的には、例えば、有機顔料化合物と、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体とを混合し、強い溶解力をもつ水性溶媒（例えば、硫酸）に共溶解させ、その水溶液中に有機溶媒（例えば、ベンゼン、トルエン又はヘキサン）を加え、溶解物を水性相から有機相へ置換し、水性相を除去してから、有機相の有機溶媒を揮発させ、スルホン酸基を導入した目的の顔料塊状体を得ることができる。前記の有機顔料化合物と、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体との混合は、前記の有機顔料化合物を塊状体として生成する製造工程の任意の段階において実施することもでき、あるいは前記の有機顔料化合物を塊状体として生成した後から実施することもできる。あるいは、顔料化合物の水系懸濁系に、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体を含む水溶液を添加し、顔料化合物表面にスルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体を沈着させる方法を利用することもできる。

【0022】有機顔料誘導体としては、目的の有機顔料化合物中に安定して導入することのできる化合物であれば特に限定されないが、例えば、目的の有機顔料化合物と相溶性を有し、目的の有機顔料化合物の基本骨格と同じ基本骨格を有する化合物を用いるのが好ましい。目的の顔料化合物がキナクリドン系有機顔料（例えば、C. I. ピグメントレッド122、202及び209、並びにC. I. ピグメントバイオレット19に該当するキナクリドン骨格を有するマゼンタ顔料）である場合には、有機顔料誘導体として、例えば、一般式（I）：

【0023】

【化1】



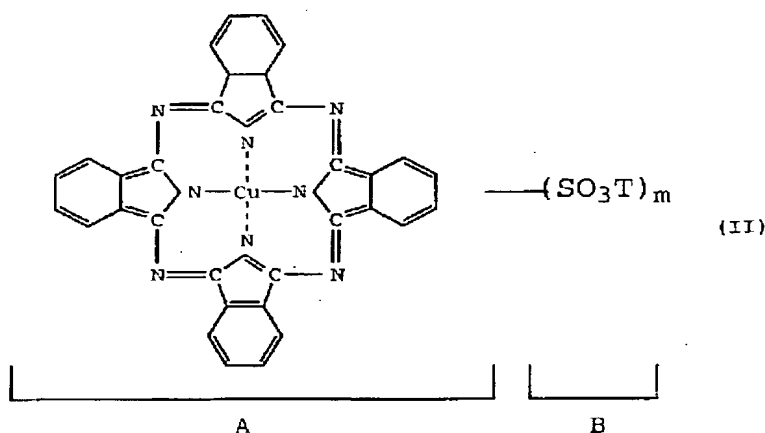
【0024】〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子又は臭素原子）、又はメチル基であり、Mは対金属イオンであり、nは1以上の整数（例えば、1～10の整数）である〕で表される化合物を用いることができる。前記位一般式（I）で表される化合物において、特に、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ がすべて水素原子である化合物、あるいは $R_1$ 及び $R_4$ が水素原子であり、 $R_2$ 及び $R_3$ がメチル基である化合物、あるいは $R_1$ 及び\*

\* $R_4$ が水素原子であり、 $R_2$ 及び $R_3$ が塩素原子である化合物、あるいは $R_1$ 及び $R_4$ が塩素原子であり、 $R_2$ 及び $R_3$ が水素原子である化合物などを好適使用することができる。

【0025】また、目的の顔料化合物が銅フタロシアニン顔料である場合には、有機顔料誘導体として、例えば、一般式（II）：

【0026】

〔化2〕



【0027】〔式中、Tは対金属イオンであり、mは1以上の整数（例えば、1～10の整数）である〕で表される化合物を用いることができる。

【0028】前記一般式（I）又は前記一般式（II）で表される化合物は、いずれも、有機顔料の基本骨格部分であるAブロックと、スルホン酸基導入部分であるBブロックからなり、Aブロックに、分散質（顔料化合物）と類似の化学構造を有する化合物を撰択するのが好ましい。

【0029】イソインドリノン顔料のスルホン化物の製造方法としては、顔料塊状体を前記の方法で直接スルホン化する方法の他に、イソインドリノン顔料が、4、5、6、7-テトラクロロイソインドリンと芳香族第一級ジアミンとの縮合から合成可能であるので、4、5、6、7-テトラクロロイソインドリンと芳香族第一級ジアミンのスルホン化物との縮合による方法を利用することもできる。

【0030】前記のスルホン化有機顔料化合物又はスル

ホン化有機顔料誘導体は、前記のとおり、一般に、分散質（顔料化合物）と類似の化学構造からなる部分（Aブロック）と、分散媒（水）に可溶化するスルホン酸官能基部分（Bブロック）から構成される。前記のスルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体は、Aブロックが顔料化合物に対して通常の分散剤の吸着よりも強固に沈着する作用を有し、Bブロックが水中で加水分解を起こし、顔料粒子の表面電位を負に帯電させ、分散液中での電気的反発力を高める作用を有するため、通常の分散剤による分散安定性作用による効果以上の効果をもたらすことができる。更には、後述する本発明の顔料分散液において、公知の界面活性剤を併用することにより、より好適な顔料微粒子の分散安定性を得ることができる。

【0031】スルホン酸基の導入量は、顔料化合物、及び導入されるスルホン化有機顔料化合物、又は導入されるスルホン化有機顔料誘導体の分子量を基準とする当量換算で、顔料塊状体1gあたり $10 \times 10^{-6}$ 当量以上

であることが好ましい。スルホン酸基の導入量が  $10 \times 10^{-6}$  当量未満になると、顔料塊状体から調製される分散液から分散質の沈降が発生するなどの保存安定性が不十分になることがある。スルホン酸基の導入量の上限は特に限定されないが、 $60 \times 10^{-6}$  当量以上になると、スルホン酸基導入量の増加に伴う保存安定性の向上効果の増加が認められなくなることがあるので、コストの点から  $60 \times 10^{-6}$  当量以下であることが好ましい。

【0032】続いて、前記のスルホン化塊状体生成工程によって得られたスルホン化塊状体を、1 価の無機イオンを含む化合物で処理する。1 価の無機イオンを含む化合物としては、強アルカリ、例えば、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、又はカリウム）の水酸化物、又は水酸化アンモニウムを挙げることができ、0.1 規定～1 規定程度の水酸化ナトリウム水溶液で処理するのが好ましい。具体的には、強アルカリ水溶液中にスルホン化塊状体を入れ、ペイントシェーカー等で振とうする。

【0033】前記のスルホン化塊状体は、多数のスルホン酸基を含有しており、その内の一部は、2 価以上の無機対イオンによって架橋結合されているものと考えられる。例えば、図 1 に示すとおり、2 価無機対イオンであるカルシウム (Ca) やマグネシウム (Mg) によって、同一塊状体粒子上の 2 つのスルホン酸基や別異の塊状体粒子上の 2 つのスルホン酸基間に架橋結合が形成されているものと考えられる。このようなスルホン化塊状体を 1 価無機イオン化合物で処理すると、例えば、図 2 に示すように、架橋結合の一方が 1 価無機イオン (Na) で置換されて開裂されて、 $-SO_3Mg^+$  基や  $-SO_3Ca^+$  基となるものと考えられる。従って、前記の 1 価無機イオン化合物で処理して得られた対イオン置換塊状体の表面は正荷電状態となる。

【0034】なお、2 価以上の無機対イオンとしては、アルカリ土類金属（例えば、バリウム、カルシウム、又はマグネシウム）、銅、鉄、アルミニウム、ニッケル、スズ、ストロンチウム、又は亜鉛等を挙げることができる。

【0035】1 価無機イオン化合物による処理の程度は、対イオン置換塊状体の表面電荷が、正になる程度まで実施するのが好ましい。

【0036】続いて、本発明方法では、前記の対イオン置換塊状体を洗浄して、前記のスルホン酸基と結合していない無機イオンを除去する無機イオン除去工程を行う。使用することのできる洗浄液は、塩を溶解させる程度にイオンを含んでいない水性液体であるかぎり限定されるものではないが、例えば、イオン交換水、又は水とエチルエーテルとの混合液（塊状体への浸透性を向上させる効果がある）を用いるのが好ましい。

【0037】本発明による水系分散液は、前記の顔料塊

状体を水中に均一に分散させて調製することができる。分散液の調製方法それ自体は、従来公知の分散方法を利用することができる。

【0038】例えば、本発明による表面処理した前記顔料塊状体の添加量にあわせ、予め、適正な分散剤を適正量で溶解させた水性ビヒクルを調製し、表面処理した前記有機顔料塊状体を添加する。次に、公知の分散機（例えば、ビーズミル、ジェットミル等の混合磨砕機）を用いて、有機顔料塊状体を微細化する。その後、粗大粒子が含まれている場合には、例えば、遠心分離機を用いる遠心分離処理や、フィルター処理などによって、それらの粗大粒子を除去することが好ましい。

【0039】顔料分散液中の顔料の含有量は、5 重量部～70 重量部の範囲であることが好ましい。顔料濃度を 5 重量部未満とすると、顔料分散液に添加剤を加えてインクジェット用インクや筆記具用インクとして加工する場合に、種々の添加成分の固形分からくる添加量の制約を受けることになる。更には、分散における分散効率（単位時間に処理できる固体顔料量）が低下する。顔料濃度を 70 重量部より多くすると、分散液の高粘度化が起り、やはり分散効率が低下する。

【0040】なお、前記の分散工程においては、金属イオンが混入する。これは、分散機からのコンタミ、あるいは分散剤中に含まれている金属イオンによるものである。従って、前記の顔料塊状体を調製する無機イオン除去工程において、前記の分散工程での金属イオンの混入を考慮して、塊状体の洗浄を行うことが好ましい。

【0041】本発明の水系分散液に用いることのできる分散剤は、微細に粉砕した顔料微粒子を分散させた状態で維持することができ、更に、それらが凝集して大きな二次粒子を形成した場合にはそれらをほぐして、一次粒子または小さな二次粒子とし、これらの顔料微粒子が再び凝集することを防ぐ作用を有するものであるかぎり限定されるものではない。本発明において、このような効果を有する分散剤の具体例を挙げれば以下のとおりである。

【0042】本発明では、前記のとおり、スルホン化有機顔料化合物又はスルホン化有機顔料誘導体の B ブロックが加水分解し、負に帯電する必要があることから、アニオン性分散剤が最も好ましい。その他、立体障害反発力をもたらす非イオン性（ノニオン）の分散剤も使用することができる。

【0043】アニオン性の分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸の塩、ホルマリン重縮合物の塩、高級脂肪酸とアミノ酸との縮合物の塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフテン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、

アシル化ペプチド、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン、アルキルエーテル硫酸塩、第二級高級アルコールエトキシサルフェート、モノグリサルフェート、アルキルエーテル燐酸エステル塩、アルキル燐酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸モノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸カリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸ジエタノールアミン、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の低分子量分散剤を挙げることができる。

【0044】高分子分散剤としては、例えば、アルカリ可溶型樹脂分散剤があり、アクリル酸とスチレン、アクリル酸エステルとメタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸エステル、スチレンとマレイン酸等の共重合体を挙げることができる。高分子分散剤を水に溶解させるための中和剤としては、アンモニア、あるいはアルカノールアミン（モノエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等）を使用することができる。

【0045】本発明において使用することのできるノンオン性の分散剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタンモノステアレート、アセチレングリコール、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物（アセチレングリコールアルコールエチレンオキサイド）、プロピルエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等を挙げることができる。

【0046】前記分散剤の配合量は、顔料微粒子の均一分散性をより一層向上させるために、顔料100重量部に対して0.1重量部～200重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満であると分散安定性を確保することができない。200重量部を越えるとインクジェットプリンタ用インクあるいは筆記具用インクへ応用した場合に、高粘度化等、物性に悪影響を及ぼすことがある。

【0047】本発明の顔料分散液は、主溶媒である水に加えて、乾燥防止や凍結対策として、高沸点低揮発性水溶性有機溶媒を添加することができる。これらの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、

グリセリン、ジグリセリン等の多価アルコール類等を挙げることができる。

【0048】本発明の顔料分散液は、必要に応じて、その他の添加剤、例えば、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム等のpH調整剤、防カビ、防腐若しくは防錆等の目的で安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、エチレンジアミン四酢酸塩、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン（製品名：プロキセルXLII；ICI社製）、3,4-イソチアゾリン-3-オン等を含むことができる。

【0049】本発明によるインク組成物は、前記の水系顔料分散液から公知の方法で調製することができる。

【0050】前記の顔料塊状体の調製工程、及び分散液の調製工程におけるスルホン酸基の導入量、1価金属イオンの導入量、及び2価以上の金属イオンの導入量、分散液中への金属イオンの混入量などは、試料を灰化して、適当な分析機器（例えば、元素分析機器）によりその導入量を確認し、管理及び制御することができる。

【0051】

【作用】次に、本発明の原理を図面に沿って説明する。もっとも、本発明は、以下の説明によって限定されるものではない。

【0052】図1は、前記のとおり、スルホン酸基を導入したが、1価金属イオンによる洗浄処理を行っていない顔料塊状体の表面状態のモデルを模式的に示す説明図である。図1の顔料塊状体a及び顔料塊状体bにおいては、スルホン酸基の対イオンとして存在する2価の金属イオンにより、架橋結合が形成されている。

【0053】本発明者らは、有機顔料塊状体のスルホン酸基に導入される対金属イオン量として、それぞれの対金属イオンの当量であらわされる含有量と各イオンの価数の逆数とを乗じた値の総和値を、スルホン酸基の中和当量以上とすれば、顔料分散液の保存安定性が飛躍的に向上することを見出した。その具体的な処理方法として、スルホン酸基を導入した有機塊状体を水中に分散する前に、1価金属イオンの水酸化物の水溶液で処理し、更にイオン交換水で洗浄を行うことを見出した。

【0054】図2に、本発明方法によってスルホン酸基導入有機塊状体を1価金属イオン水酸化物で処理し、更にイオン交換水で洗浄した有機塊状体の表面状態のモデルを模式的に示す。図1に示すような、前記のスルホン化塊状体を1価無機イオン化合物で処理すると、図2に示すように、架橋結合の一方が1価無機イオンで置換されて開裂され、 $-SO_3Mg^{+}$ 基や $-SO_3Ca^{+}$ 基となり、顔料塊状体c及び顔料塊状体dにまたがる架橋結合がなくなるかあるいは減少する。従って、前記の1価無機イオン化合物で処理して得られた対イオン置換塊状体の表面は正荷電状態となる。

【0055】ここで、図1及び図2のモデル図に基づい



て、顔料塊状体の対イオンとしての金属イオンの配向状態と、顔料分散液の貯蔵安定性について考察する。

【0056】顔料分散液の貯蔵安定性は、電気的な反発力、あるいは、高分子の吸着による立体障害による力に作用されることは公知の事実である。本発明は、前者の電気的な反発力に立脚してなされたものであり、顔料塊状体のスルホン酸基の対金属イオンが、どの程度解離して電気的な反発力を大きくするかを考慮してなされたものである。前記の顔料塊状体を水中に分散させると、加水分解による金属イオンの解離は、図 1 及び図 2 のモデル図で同様におきるが、元々顔料間にまたがる架橋的なイオン結合がある図 1 の場合は、加水分解による金属イオンの解離反応が完全に進まない限り、顔料微粒子間のイオン結合は完全にならず、顔料微粒子の凝集物が発生しやすくなる。また、もともと顔料塊状体間にまたがる架橋的なイオン結合がない図 2 に示す塊状体では、加水分解による金属イオンの解離反応が完全には進まなくとも、顔料微粒子は独立しているため、凝集物の発生やそれに伴う粘度変化は抑制される。従って、顔料分散液の貯蔵安定性が向上されることになると考えられる。

【0057】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0058】（実施例 1）

（1）マゼンタ顔料塊状体の調製

5～10℃の発煙硫酸（SO<sub>3</sub>濃度 25%品）80重量部中にキナクリドン 10重量部を攪拌しながら 15分間かけて添加した。得られた混合物を 15～20℃で更に 10時間攪拌した後、氷水 1000重量部中に注入し、生じた懸濁液を濾過してから洗浄し、得られた生成物を乾燥し、本発明に使用するスルホン化有機顔料誘導体を得た。得られたスルホン化有機顔料誘導体の平均分子量は 480 であり、キナクリドン 1 分子あたりスルホン酸基が 1 個導入されていた。

【0059】こうして得られたモノスルホン化有機顔料誘導体（1.44重量部）と C. I. ピグメントレッド 122（200重量部）とを 12規定硫酸で溶解させた。続いて、この水溶液にベンゼンを添加し、前記マゼンタ顔料及びモノスルホン化有機顔料誘導体とを油相に移し、硫酸溶液部分を除去した後、ベンゼンを蒸発させることにより、C. I. ピグメントレッド 122 のスルホン化塊状体を得た。

【0060】次に、得られたマゼンタ顔料のスルホン化塊状体を、1規定水酸化ナトリウムで数回洗浄し、ベンゼン等の不純物を除去した。この後、更にイオン交換水で洗浄し、本発明による表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0061】（2）金属イオンの定量

前記の表面処理マゼンタ顔料塊状体を白金皿に載せ、硫

酸を添加し、前記塊状体の灰化・炭化を行った。灰化した試料を希塩酸で溶かし、ICP 発光分光分析装置（セイコー電子工業社製；SPS-4000）で元素分析を行った。前記の表面処理マゼンタ顔料塊状体のスルホン酸基の対イオンとしての各金属イオンの導入量（M）は以下の計算式で求めた。

【0062】 $M = M_a - M_b$

前記の式で、M は金属イオンの導入量であり、M<sub>a</sub> は前記スルホン化有機顔料誘導体を前記有機顔料に導入して得たスルホン化塊状体に対してアルカリ洗浄及びイオン交換水洗浄を行った本発明による表面処理マゼンタ顔料塊状体における金属イオン量であり、M<sub>b</sub> は前記スルホン化有機顔料誘導体を前記有機顔料に導入していない有機顔料塊状体に対してアルカリ洗浄及びイオン交換水洗浄を行ったマゼンタ顔料塊状体における金属イオン量である。

【0063】前記の実施例 1（1）で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの一価金属イオンの導入量は  $1.0 \times 10^{-6}$  当量であった。また、2 価以上の金属イオンの導入量は  $1.5 \times 10^{-6}$  当量であった。

【0064】（3）スルホン酸基の定量

試料〔前記の実施例 1（1）で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体〕を酸素フラスコ燃焼法で処理し、0.3%過酸化水素水溶液に吸収させた後、イオンクロマトグラフ法（ダイオネクス社製；2000i）で硫酸イオン（2 価）を定量し、スルホン酸基（1 価）に換算した。前記の実施例 1（1）で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりのスルホン酸導入量は、 $1.5 \times 10^{-6}$  当量であった。

【0065】（4）塊状体表面の帯電特性

表面処理マゼンタ顔料塊状体の帯電特性は、以下の計算式で求めた。

【0066】 $C = (M_1 + M_2 / 2.5) - S$

前記の式で、C は表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの帯電量であり、M<sub>1</sub> は前記表面処理塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオンの導入当量であり、M<sub>2</sub> は前記表面処理塊状体 1 g あたりの 2 価以上の金属イオンの導入当量であり、S は前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入当量であり、式中の数値 2.5 は、実施例 1 の場合、2 価以上の金属イオンの導入量とその金属イオンの価数から計算した値である。

【0067】スルホン酸基及び金属イオン（1 価及び 2 価以上の金属イオン）の当量換算から、実施例 1（1）で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの帯電量は、 $1 \times 10^{-6}$  価の正帯電状態と計算される。

【0068】（5）マゼンタ顔料分散液の調製

前記実施例 1（1）で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 20 重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂（分散剤として使用；平均分子量＝7000；酸価＝200；アンモニア中和）4 重量部及びイオン交換水

76重量部を混合し、サンドグラインダー（井上製作所株式会社製）を用いて1時間分散させた後、遠心処理によって粗大粒子を除去し、本発明のマゼンタ顔料分散液を得た。

【0069】（6）分散液中の金属イオン量及びスルホン酸基量

前記実施例1（5）で得られたマゼンタ顔料分散液について、前記実施例1（2）に記載の方法と同様の方法により、分散液中の全金属イオンの定量を行った。その結果、前記実施例1（5）で調製したマゼンタ顔料分散液1g中の1価金属イオンと2価以上の金属イオンの合計当量は、 $1.25 \times 10^{-6}$ 当量であった。前記実施例1（2）に記載した表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液1gあたり $5 \times 10^{-6}$ 当量であるので、前記実施例1（5）における分散液調製工程で混入される金属イオンは、分散液1gあたり $1.20 \times 10^{-6}$ 当量である。また、前記の実施例1（5）で調製したマゼンタ顔料分散液1g中に、スルホン酸基は $3 \times 10^{-6}$ 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液1g中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の47.67倍にあたる。

【0070】（実施例2）

（1）マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例2では、C. I. ピグメントレッド122（以下R-122と略す）50重量部、C. I. ピグメントレッド202（以下R-202と略す）5重量部、C. I. ピグメントレッド209（以下R-209と略す）5重量部、及びC. I. ピグメントバイオレット19（以下V-19と略す）50重量部と、実施例1（1）で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体0.792重量部とを用い、実施例1（1）に記載の方法と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0071】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は $1.0 \times 10^{-6}$ 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は $1.5 \times 10^{-6}$ 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は $1.5 \times 10^{-6}$ 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は $7 \times 10^{-6}$ 当量（1gあたり）の正帯電状態である。

【0072】（2）マゼンタ顔料分散液の調製

リン酸二カリウム0.1重量部と1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン（プロキセルXL-2；ゼネカ社）0.01重量部とを溶解したイオン交換水53.89重量部に、前記表面処理マゼンタ顔料塊状体30重量部、ポリオキシエチレン（C=4）フェニルエーテル6重量部、及びジエチレングリコール10重量部を混合し、前記実施例1（5）に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0073】こうして得られたマゼンタ顔料分散液1g

中の1価の金属イオンと2価以上の金属イオンの合計当量は、 $3.22 \times 10^{-6}$ 当量であった。前記実施例2

（1）に記載した表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液1gあたり $1.2 \times 10^{-6}$ 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液1gあたり $3.10 \times 10^{-6}$ 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液1g中に、スルホン酸基は $4.5 \times 10^{-6}$ 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液1g中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の71.56倍にあたる。

【0074】（実施例3）

（1）マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例3では、V-19（200重量部）と、前記実施例1（1）で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体2.88重量部とを用い、実施例1（1）と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0075】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は $1.5 \times 10^{-6}$ 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は $4.0 \times 10^{-6}$ 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は $3.0 \times 10^{-6}$ 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は $1 \times 10^{-6}$ 当量（1gあたり）の正帯電状態である。

【0076】（2）マゼンタ顔料分散液の調製

1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン（プロキセルXL-2；ゼネカ社）0.01重量部を溶解したイオン交換水43.99重量部に、前記実施例3（1）で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体40重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂（分散剤として使用；平均分子量=7000；酸価=200；アンモニア中和）6重量部、プロピルスルホコハク酸ナトリウム2重量部、及びジエチレングリコール8重量部を混合し、前記実施例1（5）に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0077】こうして得られたマゼンタ顔料分散液1g中の1価の金属イオンと2価以上の金属イオンの合計当量は、 $9.2 \times 10^{-6}$ 当量であった。前記実施例3

（1）に記載の表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液1gあたり $2.2 \times 10^{-6}$ 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液1gあたり $7.0 \times 10^{-6}$ 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液1g中に、スルホン酸基は $8 \times 10^{-6}$ 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液1g中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の11.5倍にあたる。

【0078】（実施例4）

（1）マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例4では、R-122（300重量部）と、実

施例 1 (1) で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体 2. 8 8 重量部とを用い、実施例 1 (1) と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0079】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は  $1.5 \times 10^{-6}$  当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は  $3.0 \times 10^{-6}$  当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は  $2.0 \times 10^{-6}$  当量であり、従って、前記表面処理塊状体は  $1.2 \times 10^{-6}$  当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0080】(2) マゼンタ顔料分散液の調製  
前記実施例 4 (1) で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 40 重量部及びプロピルスルホコハク酸ナトリウム 8 重量部をイオン交換水 52 重量部と混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0081】こうして得られたマゼンタ顔料分散液 1 g 中の 1 価の金属イオンと 2 価以上の金属イオンの合計当量は、 $2.58 \times 10^{-6}$  当量であった。前記実施例 4

(1) に記載した表面処理により顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液 1 g あたり  $1.8 \times 10^{-6}$  当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液 1 g あたり  $2.40 \times 10^{-6}$  当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液 1 g 中に、スルホン酸基は  $8 \times 10^{-6}$  当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液 1 g 中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の 3.2. 25 倍にあたる。

【0082】(実施例 5)

(1) マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例 5 では、R-122 (400 重量部) と、実施例 1 (1) で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体 9.6 重量部とを用い、実施例 1 (1) と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0083】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は  $1.0 \times 10^{-6}$  当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は  $1.20 \times 10^{-6}$  当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は  $5.0 \times 10^{-6}$  当量であり、従って、前記表面処理塊状体は  $8 \times 10^{-6}$  当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0084】(2) マゼンタ顔料分散液の調製

前記実施例 5 (1) で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 5 重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量 = 7000; 酸価 = 200; アンモニア中和) 1 重量部、及びイオン交換水 94 重量部を混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0085】こうして得られたマゼンタ顔料分散液 1 g

中の 1 価の金属イオンと 2 価以上の金属イオンの合計当量は、 $9.1. 5 \times 10^{-6}$  当量であった。前記実施例 5

(1) に記載した表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液 1 g あたり  $6.5 \times 10^{-6}$  当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液 1 g あたり  $8.5 \times 10^{-6}$  当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液 1 g 中に、スルホン酸基は  $2.5 \times 10^{-6}$  当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液 1 g 中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の 3.6. 6 倍にあたる。

【0086】(実施例 6)

(1) マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例 6 では、R-122 (400 重量部) と、実施例 1 (1) で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体 9.6 重量部とを用い、実施例 1 (1) と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0087】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は  $4.0 \times 10^{-6}$  当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は  $7.0 \times 10^{-6}$  当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は  $5.0 \times 10^{-6}$  当量であり、従って、前記表面処理塊状体は  $2.8 \times 10^{-6}$  当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0088】(2) マゼンタ顔料分散液の調製

1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン (プロキセル XL-2; ゼネカ社) 0.01 重量部を溶解したイオン交換水 87.99 重量部に、前記実施例 6 (1) で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 10 重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量 = 7000; 酸価 = 200; アンモニア中和) 2 重量部を混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0089】こうして得られたマゼンタ顔料分散液 1 g 中の 1 価の金属イオンと 2 価以上の金属イオンの合計当量は、 $3.6 \times 10^{-6}$  当量であった。前記実施例 6

(1) に記載した表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液 1 g あたり  $1.1 \times 10^{-6}$  当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液 1 g あたり  $2.5 \times 10^{-6}$  当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液 1 g 中に、スルホン酸基は  $5 \times 10^{-6}$  当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液 1 g 中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の 7.2 倍にあたる。

【0090】(実施例 7)

(1) マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例 7 では、V-19 (300 重量部) と、実施例 1 (1) で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体

5. 76重量部とを用い、実施例1(1)と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0091】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は $30 \times 10^{-6}$ 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は $30 \times 10^{-6}$ 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は $40 \times 10^{-6}$ 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は $12 \times 10^{-6}$ 当量(1gあたり)の正帯電状態である。

【0092】(2)マゼンタ顔料分散液の調製  
前記実施例7(1)で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体60重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂(分散剤として使用;平均分子量=7000;酸価=200;アンモニア中和)10重量部、及びプロピルスルホコハク酸ナトリウム2重量部を、リン酸二カリウム0.1重量部を溶解したイオン交換水27.9重量部に混合し、前記実施例1(5)に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0093】こうして得られたマゼンタ顔料分散液1g中の1価の金属イオンと2価以上の金属イオンの合計当量は、 $83 \times 10^{-6}$ 当量であった。前記実施例7

(1)に記載した表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液1gあたり $36 \times 10^{-6}$ 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液1gあたり $47 \times 10^{-6}$ 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液1g中に、スルホン酸基は $24 \times 10^{-6}$ 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液1g中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の3.458倍にあたる。

【0094】(実施例8)

(1)マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例8では、R-122(50重量部)と、V-19(50重量部)と、実施例1(1)で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体2.16重量部とを用い、実施例1(1)と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0095】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は $15 \times 10^{-6}$ 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は $80 \times 10^{-6}$ 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は $45 \times 10^{-6}$ 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は $2 \times 10^{-6}$ 当量(1gあたり)の正帯電状態である。

【0096】(2)マゼンタ顔料分散液の調製

前記実施例8(1)で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体50重量部、プロピルスルホコハク酸ナトリウム5重量部、ポリオキシエチレン(C=4)フェニルエーテル5重量部、及びジエチレングリコール8重量部を、イオン交換水43.99重量部に混合し、前記実施例1

(5)に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0097】こうして得られたマゼンタ顔料分散液1g中の1価の金属イオンと2価以上の金属イオンの合計当量は、 $157.5 \times 10^{-6}$ 当量であった。前記実施例8(1)に記載した表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液1gあたり $47.5 \times 10^{-6}$ 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液1gあたり $110 \times 10^{-6}$ 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液1g中に、スルホン酸基は $22.5 \times 10^{-6}$ 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液1g中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の7倍にあたる。

【0098】(実施例9)

(1)マゼンタ顔料塊状体の調製

この実施例9では、V-19(200重量部)と、実施例1(1)で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体1.44重量部とを用い、実施例1(1)と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0099】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は $10 \times 10^{-6}$ 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は $20 \times 10^{-6}$ 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は $15 \times 10^{-6}$ 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は $3 \times 10^{-6}$ 当量(1gあたり)の正帯電状態である。

【0100】(2)マゼンタ顔料分散液の調製

前記実施例9(1)で得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体20重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂(分散剤として使用;平均分子量=7000;酸価=200;アンモニア中和)4重量部、及びジエチレングリコール5重量部をイオン交換水71重量部に混合し、前記実施例1(5)に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0101】こうして得られたマゼンタ顔料分散液1g中の1価の金属イオンと2価以上の金属イオンの合計当量は、 $51 \times 10^{-6}$ 当量であった。前記実施例9

(1)に記載した表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液1gあたり $6 \times 10^{-6}$ 当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液1gあたり $45 \times 10^{-6}$ 当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液1g中に、スルホン酸基は $3 \times 10^{-6}$ 当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液1g中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の17倍にあたる。

【0102】(実施例10)

(1)フタロシアニン顔料塊状体の調製

5~10℃の発煙硫酸( $\text{SO}_3$  濃度25%品)100

重量部中に銅フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）10重量部を攪拌しながら15分間かけて添加した。得られた混合物を70～90℃で更に数時間攪拌した後、氷水中に注入した。生じた懸濁液を濾過してから洗浄し、得られた生成物を乾燥し、モノスルホン化有機顔料を得た。

【0103】こうして得られたモノスルホン化有機顔料（4重量部）とC. I. ピグメントブルー15：3（200重量部）とを12規定硫酸で溶解させた。続いて、この水溶液にベンゼンを添加し、前記フタロシアニン顔料及びモノスルホン化フタロシアニン顔料とを油相に移し、硫酸溶液部分を除去した後、ベンゼンを蒸発させることにより、C. I. ピグメントブルー15：3のスルホン化塊状体を得た。

【0104】次に、得られたフタロシアニン顔料のスルホン化塊状体を、1規定水酸化ナトリウムで数回洗浄し、ベンゼン等の不純物を除去した。この後、更にイオン交換水で洗浄し、本発明による表面処理フタロシアニン顔料塊状体を得た。

【0105】こうして得られた表面処理フタロシアニン顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は $1.5 \times 10^{-6}$ 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は $3.0 \times 10^{-6}$ 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は $2.5 \times 10^{-6}$ 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は $2 \times 10^{-6}$ 当量（1gあたり）の正帯電状態である。

【0106】（2）フタロシアニン顔料分散液の調製  
前記実施例10（1）で調製した表面処理フタロシアニン顔料塊状体20重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂（分散剤として使用；平均分子量＝7000；酸価＝200；アンモニア中和）4重量部、及びイオン交換水110重量部を混合し、前記実施例1（5）に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、フタロシアニン顔料分散液を調製した。

【0107】（実施例11）

（1）フタロシアニン顔料塊状体の調製

フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントグリーン7）80重量部とそのフタロシアニン顔料のモノスルホン化物〔前記実施例10（1）と同様の方法で調製〕1重量部とを使用して、実施例10（1）と同様の方法で表面処理フタロシアニン顔料塊状体を得た。

【0108】こうして得られた表面処理フタロシアニン顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は $9 \times 10^{-6}$ 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は $1.8 \times 10^{-6}$ 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は $1.5 \times 10^{-6}$ 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は $1 \times 10^{-6}$ 当量（1gあたり）の正帯電状態である。

【0109】（2）フタロシアニン顔料分散液の調製  
前記表面処理フタロシアニン顔料塊状体を用いて、前記

実施例10（1）に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、フタロシアニン顔料分散液を調製した。

【0110】（実施例12）

（1）イソインドリノン顔料塊状体の調製

5～10℃の発煙硫酸（ $\text{SO}_3$ 濃度25%品）80重量部中にイソインドリノン顔料（C. I. ピグメントイエロー109）10重量部を攪拌しながら15分間かけて添加した。得られた混合物を20～30℃で更に10時間攪拌した後、氷水中に注入した。生じた懸濁液を濾過してから洗浄し、得られた生成物を乾燥し、モノスルホン化有機顔料を得た。

【0111】こうして得られたモノスルホン化有機顔料（3重量部）とイソインドリノン顔料（C. I. ピグメントイエロー109）140重量部とを12規定硫酸で溶解させた。続いて、この水溶液にベンゼンを添加し、前記イソインドリノン顔料及びモノスルホン化イソインドリノン顔料とを油相に移し、硫酸溶液部分を除去した後、ベンゼンを蒸発させることによりスルホン化塊状体を得た。

【0112】次に、得られたイソインドリノン顔料のスルホン化塊状体を、1規定水酸化ナトリウムで数回洗浄し、ベンゼン等の不純物を除去した。この後、更にイオン交換水で洗浄し、本発明による表面処理イソインドリノン顔料塊状体を得た。

【0113】こうして得られた表面処理イソインドリノン顔料塊状体1gあたりの1価金属イオン導入量は $1.7 \times 10^{-6}$ 当量であり、2価以上の金属イオン導入量は $2.8 \times 10^{-6}$ 当量であった。また、前記表面処理塊状体1gあたりのスルホン酸基導入量は $2.5 \times 10^{-6}$ 当量であり、従って、前記表面処理塊状体は $3 \times 10^{-6}$ 当量（1gあたり）の正帯電状態である。

【0114】（2）イソインドリノン顔料分散液の調製  
前記実施例12（1）で調製した表面処理イソインドリノン顔料塊状体30重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂（分散剤として使用；平均分子量＝7000；酸価＝200；アンモニア中和）5重量部、プロピルスルホコハク酸ナトリウム1重量部、及びジエチレングリコール8重量部を、1，2-ベンゾチアゾリン-3-オン（プロキセルXL-2；ゼネカ社）0.01重量部を溶解したイオン交換水156重量部に混合し、前記実施例1（5）に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、イソインドリノン顔料分散液を調製した。

【0115】（実施例13）

（1）イソインドリノン顔料塊状体の調製

イソインドリノン顔料（C. I. ピグメントイエロー110）300重量部と前記実施例12（1）で用いたモノスルホン化有機顔料8重量部とを使用して、実施例12（1）と同様の方法で表面処理イソインドリノン顔料塊状体を得た。

【0116】こうして得られた表面処理イソインドリノ

ン顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は  $2.0 \times 10^{-6}$  当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は  $3.8 \times 10^{-6}$  当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は  $3.0 \times 10^{-6}$  当量であり、従って、前記表面処理塊状体は  $5 \times 10^{-6}$  当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0117】(2) イソインドリノン顔料分散液の調製  
前記実施例 13 (1) で調製した表面処理イソインドリノン顔料塊状体を用いて、前記実施例 12 (2) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、イソインドリノ

ン顔料分散液を調製した。

【0118】(実施例 14)

(1) イソインドリノン顔料塊状体の調製

イソインドリノン顔料 (C. I. ピグメントイエロー 109) 55 重量部、別のイソインドリノン顔料 (C. I. ピグメントイエロー 110) 55 重量部、及び前記実施例 12 (1) で用いたモノスルホン化有機顔料 2 重量部を使用して、実施例 12 (1) と同様の方法で表面処理イソインドリノン顔料塊状体を得た。

【0119】こうして得られた表面処理イソインドリノ

ン顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は  $1.3 \times 10^{-6}$  当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は  $2.5 \times 10^{-6}$  当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は  $2.1 \times 10^{-6}$  当量であり、従って、前記表面処理塊状体は  $2 \times 10^{-6}$  当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0120】(2) イソインドリノン顔料分散液の調製

前記実施例 14 (1) で調製した表面処理イソインドリ

ノン顔料塊状体 20 重量部、アルカリ中和型のスチレン

-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量 = 70

00; 酸価 = 200; アンモニア中和) 4 重量部、ジェ

チレングリコール 4 重量部、及びイオン交換水 106 重

量部を混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様

の方法で分散工程を行い、イソインドリノン顔料分散液

を調製した。

【0121】(実施例 15)

(1) アントラキノン顔料塊状体の調製

アントラキノン顔料 (C. I. ピグメントレッド 168) を前記実施例 10 (1) に記載の方法と同様にしてスルホン化し、前記アントラキノン顔料のモノスルホン

化物を調製した。

【0122】アントラキノン顔料 (C. I. ピグメント

レッド 168) 160 重量部と、前記のモノスルホン化

アントラキノン顔料 3 重量部とを使用して、実施例 10

(1) と同様の方法で表面処理アントラキノン顔料塊状

体を得た。

【0123】こうして得られた表面処理アントラキノン

顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は  $1.6 \times$

$10^{-6}$  当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は  $3$

$\times 10^{-6}$  当量であった。また、前記表面処理塊状体

1 g あたりのスルホン酸基導入量は  $2.8 \times 10^{-6}$  当量であり、従って、前記表面処理塊状体は  $2 \times 10^{-6}$  当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0124】(2) アントラキノン顔料分散液の調製  
前記実施例 15 (1) で調製した表面処理アントラキノン顔料塊状体 30 重量部、ポリオキシエチレン (C = 4) フェニルエーテル 6 重量部、及びジェチレングリコール 10 重量部を、リン酸二カリウム 0.1 重量部と 1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン (プロキセル XL-2; ゼネカ社) 0.01 重量部とを溶解したイオン交換水 154 重量部に混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、アントラキノン顔料分散液を調製した。

【0125】(実施例 16)

(1) ペリノン顔料塊状体の調製

ペリノン顔料 (C. I. ピグメントオレンジ 43) を前記実施例 10 (1) に記載の方法と同様にしてスルホン化し、前記ペリノン顔料のモノスルホン化物を調製した。

【0126】ペリノン顔料 (C. I. ピグメントオレンジ 43) 230 重量部と、前記のモノスルホン化ペリノン顔料 5 重量部とを使用して、実施例 10 (1) と同様の方法で表面処理アントラキノン顔料塊状体を得た。

【0127】こうして得られた表面処理ペリノン顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は  $2.3 \times 10^{-6}$  当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は  $4.5 \times 10^{-6}$  当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は  $3.5 \times 10^{-6}$  当量であり、従って、前記表面処理塊状体は  $6 \times 10^{-6}$  当量 (1 g あたり) の正帯電状態である。

【0128】(2) ペリノン顔料分散液の調製

前記実施例 16 (1) で調製した表面処理ペリノン顔料塊状体を用いて、前記実施例 10 (1) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、ペリノン顔料分散液を調製した。

【0129】(比較例 1) この比較例 1 は、マゼンタ顔料塊状体へスルホン化顔料誘導体を導入していない非スルホン化顔料塊状体から調製した分散液に関するものである。非スルホン化顔料塊状体からの分散液は、以下の方法で調製した。

【0130】すなわち、R-122 (20 重量部)、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂 (分散剤として使用; 平均分子量 = 7000; 酸価 = 200; アンモニア中和) 4 重量部、及びジェチレングリコール 5 重量部を、リン酸二カリウム 0.1 重量部と 1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン (プロキセル XL-2; ゼネカ社) 0.01 重量部とを溶解させたイオン交換水 70.89 重量部に混合し、前記実施例 1 (5) に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、非スルホン化マゼンタ顔料の分散液を調製した。こうして得られた分散液 1 g あた

りの金属イオン量は  $70 \times 10^{-6}$  当量であった。

【0131】（比較例2）この比較例2は、マゼンタ顔料分散液 1 g あたりの金属イオンの含有量が、当量換算で、マゼンタ顔料分散液 1 g あたりに含有される表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基含有当量の 80 倍を越える分散液に関するものである。

【0132】（1）マゼンタ顔料塊状体の調製  
R-122（200重量部）と、実施例1（1）で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体 1.44重量部とを用い、実施例1（1）と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0133】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は  $10 \times 10^{-6}$  当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は  $15 \times 10^{-6}$  当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は  $15 \times 10^{-6}$  当量であり、従って、前記表面処理塊状体は  $1 \times 10^{-6}$  当量（1 g あたり）の正帯電状態である。

【0134】（2）マゼンタ顔料分散液の調製  
前記比較例2（1）で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体 20 重量部、及びアルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂（分散剤として使用；平均分子量 = 7000；酸価 = 200；アンモニア中和）4重量部を、リン酸ニカルウム 0.1重量部と 1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン（プロキセル XL-2；ゼネカ社）0.01重量部とを溶解させたイオン交換水 75.89重量部に混合し、前記実施例1（5）に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0135】こうして得られたマゼンタ顔料分散液 1 g 中の 1 価の金属イオンと 2 価以上の金属イオンの合計当量は、 $255 \times 10^{-6}$  当量であった。前記比較例2

（1）に記載の表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液 1 g あたり  $5 \times 10^{-6}$  当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液 1 g あたり  $250 \times 10^{-6}$  当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液 1 g 中に、スルホン酸基は  $3 \times 10^{-6}$  当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液 1 g 中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の 85 倍にあたる。

【0136】（比較例3）この比較例3も、マゼンタ顔料分散液 1 g あたりの金属イオンの含有量が、当量換算で、マゼンタ顔料分散液 1 g あたりに含有される表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基含有当量の 80 倍を越える分散液に関するものである。

【0137】（1）マゼンタ顔料塊状体の調製  
R-122（200重量部）と、実施例1（1）で製造したモノスルホン化有機顔料誘導体 2.88重量部とを用い、実施例1（1）と同様の方法で表面処理マゼンタ顔料塊状体を得た。

【0138】こうして得られた表面処理マゼンタ顔料塊状体 1 g あたりの 1 価金属イオン導入量は  $15 \times 10^{-6}$  当量であり、2 価以上の金属イオン導入量は  $40 \times 10^{-6}$  当量であった。また、前記表面処理塊状体 1 g あたりのスルホン酸基導入量は  $30 \times 10^{-6}$  当量であり、従って、前記表面処理塊状体は  $1 \times 10^{-6}$  当量（1 g あたり）の正帯電状態である。

【0139】（2）マゼンタ顔料分散液の調製  
前記比較例3（1）で調製した表面処理マゼンタ顔料塊状体 20 重量部、アルカリ中和型のスチレン-アクリル樹脂（分散剤として使用；平均分子量 = 7000；酸価 = 200；アンモニア中和）4重量部、及びジエチレングリコール 5重量部を、イオン交換水 71重量部に混合し、前記実施例1（5）に記載の方法と同様の方法で分散工程を行い、マゼンタ顔料分散液を調製した。

【0140】こうして得られたマゼンタ顔料分散液 1 g 中の 1 価の金属イオンと 2 価以上の金属イオンの合計当量は、 $501 \times 10^{-6}$  当量であった。前記比較例3

（1）に記載の表面処理によって顔料塊状体に導入された金属イオン量の合計当量は分散液 1 g あたり  $11 \times 10^{-6}$  当量であるので、前記の分散液調製工程で混入された金属イオンは、分散液 1 g あたり  $490 \times 10^{-6}$  当量である。また、前記のマゼンタ顔料分散液 1 g 中に、スルホン酸基は  $6 \times 10^{-6}$  当量含有されていた。従って、マゼンタ顔料分散液 1 g 中に含有される金属イオンの合計含有量は、表面処理マゼンタ顔料塊状体に導入されたスルホン酸基の 83.5 倍にあたる。

【0141】（比較例4）この比較例4では、前記実施例10（1）に記載の方法と同様にして、フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー 15：3）のスルホン化塊状体を得た後、そのスルホン化塊状体について、1 規定水酸化ナトリウムによる洗浄及びイオン交換水による洗浄を実施せずに、洗浄処理を実施していないスルホン化塊状体を用いて、前記実施例10（2）に記載の方法と同様にして、フタロシアニン顔料分散液を調製した。

【0142】（比較例5）この比較例5では、前記実施例12（1）に記載の方法と同様にして、フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントイエロー 110）のスルホン化塊状体を得た後、そのスルホン化塊状体について、1 規定水酸化ナトリウムによる洗浄及びイオン交換水による洗浄を実施せずに、洗浄処理を実施していないスルホン化塊状体を用いて、前記実施例12（2）に記載の方法と同様にして、フタロシアニン顔料分散液を調製した。

【0143】〔物性評価〕実施例1～実施例16で調製した本発明による分散液、及び比較例1～比較例5で調製した比較用分散液について、貯蔵安定性を評価する目的で、粘度変化及び粒径変化を測定した。

【0144】（1）粘度変化の評価方法

蒸発が起きない完全密封状態に保った 7 0 °C の恒温槽に、分散液を 1 0 日間放置し、粘度変化を調べた。測定装置としては、回転式粘弾性測定器（レオメトリック社製；R F S I I）を用いた。測定結果から放置後粘度／初期粘度の値を計算し、以下の 2 段階で評価して、その結果を表 1 に示した。表 1 において、A 及び B は、以下の意味である。

A（適）：0. 9 以上～0. 9 5 未満、又は 1. 0 5 より大～1. 1 以下

B（不適）：0. 9 未満、又は 1. 1 より大。

【0 1 4 5】（2）平均粒径変化の評価方法

|         | 粘度 | 平均粒子径 |
|---------|----|-------|
| 実施例 1   | A  | A     |
| 実施例 2   | A  | A     |
| 実施例 3   | A  | A     |
| 実施例 4   | A  | A     |
| 実施例 5   | A  | A     |
| 実施例 6   | A  | A     |
| 実施例 7   | A  | A     |
| 実施例 8   | A  | A     |
| 実施例 9   | A  | A     |
| 実施例 1 0 | A  | A     |
| 実施例 1 1 | A  | A     |
| 実施例 1 2 | A  | A     |
| 実施例 1 3 | A  | A     |
| 実施例 1 4 | A  | A     |
| 実施例 1 5 | A  | A     |
| 実施例 1 6 | A  | A     |
| 比較例 1   | B  | B     |
| 比較例 2   | B  | B     |
| 比較例 3   | B  | B     |
| 比較例 4   | B  | B     |
| 比較例 5   | B  | B     |

【0 1 4 7】上記の評価結果から明らかなように、実施例 1 ～実施例 1 6 で調製した本発明による顔料分散液は、粘度変化及び顔料の粒径変化の少ない優れた顔料分散液であった。

【0 1 4 8】

【発明の効果】本発明による表面処理顔料塊状体を用いて調製した水系顔料分散液では、貯蔵時の粘度変化、及び顔料の粒子径変化を小さく抑えることができるので、その長期間保存が可能となり、近年益々高機能化が要求

粘度変化測定と同様な放置条件により、平均粒径の変化を調べた。測定装置としては、光散乱ゼータ電位測定器（大塚電子株式会社製；E L S - 8 0 0）を用いた。測定用試料は、吸光度の値で約 0. 1 ～0. 2 程度となるように供試分散液を約 1 0 0 0 0 倍～1 0 0 0 倍程度に希釈して用いた。測定結果から放置後平均粒子径／初期粒子径の値を計算し、前記と同様に評価して、その結果を表 1 に示した。表 1 において、A 及び B は前記と同じ意味である。

10 【0 1 4 6】

【表 1】

されるインクジェットプリンタ用インクや筆記具用インクの着色剤として好適に使用可能な顔料分散液を提供することができる。

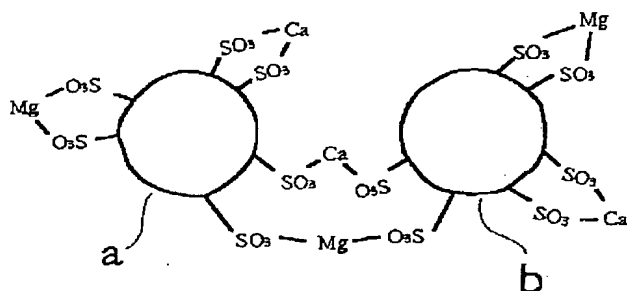
【図面の簡単な説明】

【図 1】スルホン酸基を導入したが、1 価金属イオンによる洗浄処理を行っていない顔料塊状体の表面状態を模式的に示す説明図である。

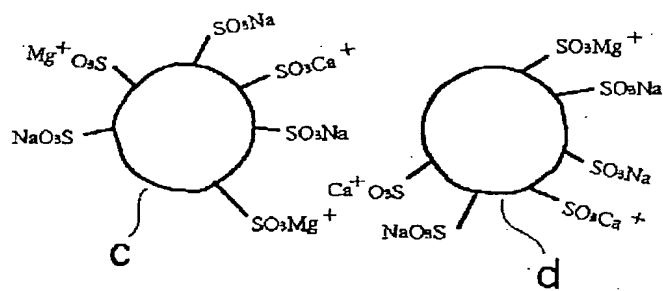
【図 2】本発明方法により表面処理した顔料塊状体の表面状態を模式的に示す説明図である。



【図 1】



【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 12 月 24 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0039】顔料分散液中の顔料の含有量は、5 重量% ～ 70 重量%の範囲であることが好ましい。顔料濃度を 5 重量% 未満とすると、顔料分散液に添加剤を加えてインクジェット用インクや筆記具用インクとして加工する場合に、種々の添加成分の固形分からくる添加量の制約を受け、インク中の顔料濃度の範囲に制約がでる。更には、分散における分散効率（単位時間に処理できる固体顔料量）が低下する。顔料濃度を 70 重量%より多くすると、分散液の高粘度化が起り、やはり分散効率が低下する。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0043】アニオン性の分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物の塩、高級脂肪酸とアミノ酸との縮合物の塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフテン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン、アルキルエーテル硫酸塩、第二級高級アルコールエトキシサルフェート、アルキルエーテル燐酸エステル塩、アルキル燐酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリ

オキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸モノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸カリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸ジエタノールアミン、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の低分子量分散剤を挙げることができる。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0102】（実施例 10）

（1）フタロシアニン顔料塊状体の調製

5～10℃の発煙硫酸（ $\text{SO}_3$  濃度 25%品）100 重量部中に銅フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントブルー 15：3）10 重量部を攪拌しながら 15 分間かけて添加した。得られた混合物を 70～90℃で更に数時間攪拌した後、氷水中に注入した。生じた懸濁液を濾過してから洗浄し、得られた生成物を乾燥し、モノスルホン化有機顔料を得た。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0126】ペリノン顔料（C. I. ピグメントオレンジ 43）230 重量部と、前記のモノスルホン化ペリノン顔料 5 重量部とを使用して、実施例 10（1）と同様の方法で表面処理ペリノン顔料塊状体を得た。

## フロントページの続き

(72)発明者 小松 英彦  
長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 山崎 英雄  
長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 和本 稔  
兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御  
国色素株式会社内

(72)発明者 岡本 直樹  
兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御  
国色素株式会社内

(72)発明者 足立 一美  
兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御  
国色素株式会社内